

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition 14 septembre 2000 (14.09.00)	
Demande internationale no: PCT/FR00/00582	Référence du dossier du déposant ou du mandataire: H15260C25PH
Date du dépôt international: 09 mars 2000 (09.03.00)	Date de priorité: 09 mars 1999 (09.03.99)
Déposant: AUGUSTE, Stéphane etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

24 juillet 2000 (24.07.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: J. Zahra no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J153/02 A61L15/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J A61L A61F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 45977 A (APERT LAURENT ; GARIMA LUC (FR); AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYG) 16 September 1999 (1999-09-16) * page 11, ligne 9 - page 12, ligne 27 ; page 4, ligne 8-18 * abstract; claims 1-21	1-14
X	WO 98 10801 A (APERT LAURENT ; AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYGIENE DIETETIQUE) 19 March 1998 (1998-03-19) cited in the application * page 2, ligne 26 - page 4, ligne 26 ; page 1, ligne 19-23 ; page 5, ligne 6-29 * page 6, line 4 -page 7, line 5; claims 1-11	1-11, 13, 14

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2000

Date of mailing of the international search report

07/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00582

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 September 1992 (1992-09-17) * page 2, ligne 67 - page 3, ligne 1 ; page 3, ligne 7-13 ; page 3, ligne 31-43 ; page 3, ligne 59 ; page 3, ligne 67 - page 4, ligne 3 * page 7, line 1-40; claims 1-27	1,14
X	US 4 738 257 A (MEYER RALPH A ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) * colonne 5, ligne 9-15 ; colonne 6, ligne 66-68 ; colonne 6, ligne 39-46 * column 5, line 40-60	1,14
Y	EP 0 730 874 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 September 1996 (1996-09-11) page 3, line 28-50	1,14
Y	US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 November 1980 (1980-11-04) cited in the application * revendications 1, 7 ; colonne 5, ligne 5-20 ; colonne 4, ligne 64-68 * column 5, line 55-61	1,14
A	US 5 456 745 A (ROREGER MICHAEL ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) column 2, line 19 -column 5, line 48	1-11,13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9945977 A	16-09-1999	FR 2775903 A AU 2734299 A	17-09-1999 27-09-1999
WO 9810801 A	19-03-1998	FR 2753380 A AU 4305697 A CN 1230124 A CZ 9900910 A EP 0927051 A PL 332189 A US 6051748 A	20-03-1998 02-04-1998 29-09-1999 16-06-1999 07-07-1999 30-08-1999 18-04-2000
DE 4207657 A	17-09-1992	JP 5105630 A	27-04-1993
US 4738257 A	19-04-1988	AU 585443 B AU 7213487 A BR 8702587 A CA 1317175 A DE 3776975 A DK 168980 B EP 0249694 A ES 2032771 T FI 872587 A,B, GB 2191403 A,B IE 59761 B KR 9408957 B MX 167487 B JP 1870993 C JP 62292160 A	15-06-1989 17-03-1988 23-02-1988 04-05-1993 09-04-1992 25-07-1994 23-12-1987 01-03-1993 12-12-1987 16-12-1987 23-03-1994 28-09-1994 25-03-1993 06-09-1994 18-12-1987
EP 0730874 A	11-09-1996	AU 705360 B AU 4213796 A CA 2167961 A JP 8229065 A	20-05-1999 01-08-1996 25-07-1996 10-09-1996
US 4231369 A	04-11-1980	GB 1576522 A AU 518743 B AU 3638878 A CA 1124604 A DE 2822535 A DK 227578 A,B, FR 2392076 A IT 1108607 B JP 1440060 C JP 54013693 A JP 62047545 B NL 7805643 A,B, SE 438780 B SE 7805869 A	08-10-1980 15-10-1981 29-11-1979 01-06-1982 07-12-1978 25-11-1978 22-12-1978 09-12-1985 30-05-1988 01-02-1979 08-10-1987 28-11-1978 13-05-1985 25-11-1978
US 5456745 A	10-10-1995	DE 3827561 C AT 145226 T CA 1336727 A DE 58909748 D EP 0355536 A ES 2097111 T GR 3022543 T JP 2074259 C JP 2088644 A	28-12-1989 15-11-1996 15-08-1995 19-12-1996 28-02-1990 01-04-1997 31-05-1997 25-07-1996 28-03-1990

Information on patent family members

PCT/FR 00/00582

04-10-1995

91936012

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation

Applicant's or agent's file reference H15260C25PH	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00582	International filing date (day/month/year) 09 March 2000 (09.03.00)	Priority date (day/month/year) 09 March 1999 (09.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09J 153/0		
Applicant LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>		RECEIVED MAR 15 2002 TECHNOLOGY CENTER TC 1700
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>		

Date of submission of the demand 24 July 2000 (24.07.00)	Date of completion of this report 22 June 2001 (22.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00582

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- Claims 1 to 14 are novel and involve an inventive step, as required by PCT Article 33(2) and (3). The closest prior art is WO-A-98/10801.

This document discloses hydrocolloidal adhesive masses comprising a poly(styrene-olefin-styrene) copolymer bonded to an acrylate polymer. The adhesive mass of the present application further includes a polyisobutylene with low molecular weight.

The adhesive mass of the present application has improved resistance to a decrease in absorption capacity after radiosterilization.
- Document DE-A-4 207 657 discloses adhesive masses for medical use that do not include polyisobutylene having low molecular weight.

Document US-A-4 738 257 discloses the use of polyisobutylenes with vinyl acetate.

Document EP-A-730 874 discloses a styrene-based adhesive.

Document US-A-4 231 369 discloses a cellulose-based colloid.

PCT REQUEST

H15260C25PH

Draft (for submission) - printed on 30.08.2001 10:28:59 AM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.03.2001)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Institute of Industrial Property (France) (RO/FR)
0-7	Applicant's or agent's file reference	H15260C25PH
I	Title of invention	NOVEL HYDROCOLLOID ADHESIVE MASS WITH AN IMPROVED RESISTANCE TO DETERIORATION OF ITS ABSORPTION CAPACITY AFTER BEING STERILIZED BY RADIATION
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE
II-5	Address:	38 AVENUE HOCHE F-75008 PARIS France
II-6	State of nationality	FR
II-7	State of residence	FR
III-j	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	AUGUSTE, Stéphane
III-1-5	Address:	33 RUE PABLO NERUDA F-21800 QUETIGNY France
III-1-6	State of nationality	FR
III-1-7	State of residence	FR

PCT REQUEST

H15260C25PH

Draft () for submission) - printed on 30.08.2001 10:28:59 AM

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	APERT, Laurent
III-2-5	Address:	19 RUE THUROT F-21000 DIJON France
III-2-6	State of nationality	FR
III-2-7	State of residence	FR
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	GARIMA, Luc
III-3-5	Address:	12 RUE ALFRED DE MUSSET F-21000 DIJON France
III-3-6	State of nationality	FR
III-3-7	State of residence	FR
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	HUBERT, Philippe
IV-1-2	Address:	CABINET BEAU DE LOMENIE 158, rue de l'Université F-75340 CEDEX 07 PARIS France
IV-1-3	Telephone No.:	01 44 18 89 00
IV-1-4	Facsimile No.	01 44 18 04 23
IV-1-5	e-mail	contact@cabinetbeaudelomenie.fr
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	PORTAL, Gérard; LE ROUX, Martine; GIRAUD, Françoise; GILLARD, Marie-Louise; HASENRADER, Hubert; JOLY, Jean-Jacques



PCT REQUEST

H15260C25PH

Draft () for submission) - printed on 30.08.2001 10:28:59 AM

V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AP: GH GM KE LS MW SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT (except MZ) EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT (except TR) OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
V-3	National Patent (States which have become party to the PCT after the issuance of this version of EASY)	DZ ALGERIE
V-6	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	09 March 1999 (09.03.1999)
VI-1-2	Number	9902870
VI-1-3	Country	FR
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)

PCT REQUEST

H15260C25PH

Draft (i for submission) - printed on 30.08.2001 10:28:59 AM

VII-2	Request to use results of earlier search; reference to that search		
VII-2-1	Date	13 August 1999 (13.08.1999)	
VII-2-2	Number	FA570572	
VII-2-3	Country (or regional Office)	EP	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	-
IX-2	Description	18	-
IX-3	Claims	4	-
IX-4	Abstract	1	-
IX-5	Drawings	0	-
IX-7	TOTAL	28	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-9	Original separate power of attorney	✓	-
IX-9	Original separate power of attorney	✓	-
IX-13	Priority document(s)	Item(s) VI-1	-
IX-17	PCT-EASY diskette	-	Diskette
IX-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-20	Language of filing of the international application	French	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name (LAST, First)	HUBERT, Philippe	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	

PCT REQUEST

H15260C25PH

Draft () for submission) - printed on 30.08.2001 10:28:59 AM

10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--



111

111

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire H15260C25PH	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00582	Date du dépôt international (jour/mois/année) 09/03/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 09/03/1999
Déposant LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09J153/02 A61L15/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J A61L A61F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 99 45977 A (APERT LAURENT ; GARIMA LUC (FR); AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYG) 16 septembre 1999 (1999-09-16) * page 11, ligne 9 - page 12, ligne 27 ; page 4, ligne 8-18 * abrégé; revendications 1-21	1-14
X	WO 98 10801 A (APERT LAURENT ; AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYGIENE DIETETIQUE) () 19 mars 1998 (1998-03-19) cité dans la demande * page 2, ligne 26 - page 4, ligne 26 ; page 1, ligne 19-23 ; page 5, ligne 6-29 * page 6, ligne 4 - page 7, ligne 5; revendications 1-11	1-11, 13, 14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 septembre 1992 (1992-09-17) * page 2, ligne 67 - page 3, ligne 1 ; page 3, ligne 7-13 ; page 3, ligne 31-43 ; page 3, ligne 59 ; page 3, ligne 67 - page 4, ligne 3 * page 7, ligne 1-40; revendications 1-27 -----	1, 14
X	US 4 738 257 A (MEYER RALPH A ET AL) 19 avril 1988 (1988-04-19) * colonne 5, ligne 9-15 ; colonne 6, ligne 66-68 ; colonne 6, ligne 39-46 * colonne 5, ligne 40-60 -----	1, 14
Y	EP 0 730 874 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 septembre 1996 (1996-09-11) page 3, ligne 28-50 -----	1, 14
Y	US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 novembre 1980 (1980-11-04) cité dans la demande * revendications 1, 7 ; colonne 5, ligne 5-20 ; colonne 4, ligne 64-68 * colonne 5, ligne 55-61 -----	1, 14
A	US 5 456 745 A (ROREGER MICHAEL ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10) colonne 2, ligne 19 -colonne 5, ligne 48 -----	1-11, 13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9945977	A	16-09-1999	FR 2775903 A AU 2734299 A	17-09-1999 27-09-1999
WO 9810801	A	19-03-1998	FR 2753380 A AU 4305697 A CN 1230124 A CZ 9900910 A EP 0927051 A PL 332189 A US 6051748 A	20-03-1998 02-04-1998 29-09-1999 16-06-1999 07-07-1999 30-08-1999 18-04-2000
DE 4207657	A	17-09-1992	JP 5105630 A	27-04-1993
US 4738257	A	19-04-1988	AU 585443 B AU 7213487 A BR 8702587 A CA 1317175 A DE 3776975 A DK 168980 B EP 0249694 A ES 2032771 T FI 872587 A,B, GB 2191403 A,B IE 59761 B KR 9408957 B MX 167487 B JP 1870993 C JP 62292160 A	15-06-1989 17-03-1988 23-02-1988 04-05-1993 09-04-1992 25-07-1994 23-12-1987 01-03-1993 12-12-1987 16-12-1987 23-03-1994 28-09-1994 25-03-1993 06-09-1994 18-12-1987
EP 0730874	A	11-09-1996	AU 705360 B AU 4213796 A CA 2167961 A JP 8229065 A	20-05-1999 01-08-1996 25-07-1996 10-09-1996
US 4231369	A	04-11-1980	GB 1576522 A AU 518743 B AU 3638878 A CA 1124604 A DE 2822535 A DK 227578 A,B, FR 2392076 A IT 1108607 B JP 1440060 C JP 54013693 A JP 62047545 B NL 7805643 A,B, SE 438780 B SE 7805869 A	08-10-1980 15-10-1981 29-11-1979 01-06-1982 07-12-1978 25-11-1978 22-12-1978 09-12-1985 30-05-1988 01-02-1979 08-10-1987 28-11-1978 13-05-1985 25-11-1978
US 5456745	A	10-10-1995	DE 3827561 C AT 145226 T CA 1336727 A DE 58909748 D EP 0355536 A ES 2097111 T GR 3022543 T JP 2074259 C JP 2088644 A	28-12-1989 15-11-1996 15-08-1995 19-12-1996 28-02-1990 01-04-1997 31-05-1997 25-07-1996 28-03-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5456745 A		JP 7091397 B	04-10-1995

RECUEIL 26 JUN 2001

WIPO PCT

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire H15260/25/PH	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00582	Date du dépôt international (jour/mois/année) 09/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 09/03/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09J153/02		RECEIVED APR 03 2002 TECHNOLOGY CENTER R3700
Déposant LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE et al.		


- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☒ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

RECEIVED
MAY 16 2002

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 24/07/2000	Date d'achèvement du présent rapport 22.06.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Boonen, J N° de téléphone +49 89 2399 8513



4. 2. 1.

4. 2. 2.

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00582

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-18 version initiale

Revendications, N°:

1-14 version initiale

RECEIVED

APR 03 2002

TECHNOLOGY CENTER R3700

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

2020

2021

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00582

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-14
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10)
et / ou

2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir feuille séparée

62.

63.

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Les revendications 1 à 14 sont nouvelles et implique une activité inventive comme requis à l'article 33(2) et 33(3) PCT.
L'antériorité la plus proche est la WO-A-98/10801.
Ce document révèle des masses adhésives hydrocolloïdes comportant des copolymères poly(styrène-oléfine-styrène) associés à un polymère acrylate.
La masse adhésive de la présente demande comprend en plus un polyisobutylène de bas poids moléculaire.
La masse adhésive de la présente demande montre une meilleure résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation.
2. Le document DE-A-4 207 657 divulgue des masses adhésives pour l'utilisation médicale sans l'usage de polyisobutylène de bas poids moléculaire.
Le document US-A-4 738 257 révèle l'utilisation des polyisobutylènes avec l'acétate de vinyle.
Le document EP-A-730 874 divulgue une adhésive sur la base de styrène.
Le document US-A-4 231 369 révèle un colloïde sur la base de cellulose.

Concernant le point VI

Certains documents cités

WO-A-99/45977

100
100



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09J 153/02, A61L 15/58	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/53690 (43) Date de publication internationale: 14 septembre 2000 (14.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00582 (22) Date de dépôt international: 9 mars 2000 (09.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/02870 9 mars 1999 (09.03.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): LABORA- TOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE [FR/FR]; 38, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUGUSTE, Stéphane [FR/FR]; 33, rue Pablo Neruda, F-21800 Quetigny (FR). APERT, Laurent [FR/FR]; 19, rue Thurot, F-21000 Dijon (FR). GARIMA, Luc [FR/FR]; 12, rue Alfred de Musset, F-21000 Dijon (FR). (74) Mandataires: HUBERT, Philippe etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Cedex 07 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: NOVEL HYDROCOLLOID ADHESIVE MASS WITH IMPROVED RESISTANCE TO DETERIORATION OF ITS ABSORPTION CAPACITY AFTER BEING STERILISED BY RADIATION (54) Titre: NOUVELLE MASSE ADHESIVE HYDROCOLLOIDE PRESENTANT UNE MEILLEURE RESISTANCE A LA DEGRA- DATION DE SA CAPACITE D'ABSORPTION APRES RADIOSTERILISATION (57) Abstract <p>The invention concerns novel hydrocolloid adhesive masses consisting of an adhesive mixture based on low molecular polyisobutylene and a block poly(styrene-olefin-styrene) polymer, and a cellulose derivative with which is associated an acrylate polymer having a glass transition temperature less than 20 °C so as to increase resistance to deterioration of the absorption capacity of said hydrocolloid adhesive mass after sterilisation by radiation. The invention also concerns the use of said novel hydrocolloid adhesive masses for medical, dermatological or cosmetic purposes, in particular for producing dressings for treating blisters, exudative wounds, burns and dermal-epidermal sores whether superficial, deep, chronic or acute.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes constituées d'un mélange adhésif, à base d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), et d'un dérivé de cellulose auxquels est associé un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C dans le but d'augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption de ladite masse adhésive hydrocolloïde après radiostérilisation. L'invention concerne également l'utilisation de ces nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes à des fins médicales dermatologiques ou cosmétiques, en particulier pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Nouvelle masse adhésive hydrocolloïde présentant une meilleure résistance à la dégradation de sa capacité d'absorption après radiostérilisation.

Domaine de l'invention

La présente invention a pour objet de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes présentant une meilleure résistance à la dégradation de leur capacité d'absorption après radiostérilisation.

Plus précisément la présente invention a pour objet de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes constituées d'un mélange adhésif, à base d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), et d'un hydrocolloïde dérivé de cellulose, auxquels est associé un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C dans le but d'augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation desdites masses adhésives hydrocolloïdes.

L'invention concerne également l'utilisation de ces nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes à des fins médicales, dermatologiques ou cosmétiques en particulier pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.

Les masses adhésives hydrocolloïdes à base de polyisobutylène, de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) ou d'un mélange de ces deux polymères sont connues depuis longtemps. De telles masses adhésives hydrocolloïdes sont par exemple décrites dans les brevets US 3 339 546, US 4 231 369 ou US 4 551 490. Ces masses adhésives hydrocolloïdes sont employées dans de nombreuses applications médicales comme par exemple les dispositifs d'ostomies et pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.

Afin d'être utilisés sans risque de contamination par des micro-organismes tous ces produits et en particulier les pansements cicatrisants doivent être impérativement stériles.

Différentes techniques existent pour détruire les micro-organismes contaminants telles la stérilisation par vapeur saturante ou par chaleur sèche, la stérilisation par gaz (oxyde d'éthylène, formaldéhyde) ou la stérilisation par radiation.

Toutefois toutes ne conviennent pas pour la réalisation de produits notamment ceux ayant des applications pharmaceutiques et en particulier des produits contenant des masses adhésives hydrocolloïdes.

5 Ainsi la stérilisation par vapeur saturante ou par chaleur sèche n'est pas utilisable car la masse adhésive et l'hydrocolloïde supportent mal les hautes températures.

De même la stérilisation par gaz est en général évitée en raison des risques inhérents à la présence de gaz résiduels dans les pansements. De plus, cette technique ne permet pas d'obtenir une pénétration de l'agent stérilisant dans
10 l'entier volume de la masse adhésive hydrocolloïde ce qui en limite l'efficacité.

La technique généralement utilisée pour la stérilisation de masses adhésives hydrocolloïdes est par conséquent la stérilisation par radiation qui permet d'assurer une stérilisation au cœur du produit donc très efficace. Deux types de rayonnements peuvent être utilisés à cet effet, à savoir les rayonnements β et γ . La dose stérilisante est ajustée en fonction de la biocharge initiale, c'est à dire
15 de la quantité de germes présents avant stérilisation.

Ces radiations ionisantes provoquent la cassure de la double hélice de l'ADN des bactéries, rendues ainsi incapables de se reproduire, et permettent ainsi d'obtenir des produits stériles.

20 Afin d'assurer une décontamination efficace avec une marge de sécurité suffisante, on applique généralement aux produits à stériliser une dose moyenne de 25 kGray. En pratique un produit reçoit une dose qui varie entre 25 et 45 suivant le procédé utilisé.

Cependant, ces deux techniques de radiostérilisation connues ont aussi des
25 effets indésirables sur les masses adhésives hydrocolloïdes traitées. En particulier, ces rayons sont assez puissants pour casser les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène des polymères adhésifs employés et provoquent alors des ruptures de chaînes dans ces macromolécules et des réductions de leur masse moléculaire moyenne qui influent sur leurs propriétés en particulier cohésives.

30 Dans le cas de masses adhésives à base de polyisobutylène de tels effets secondaires sont bien connus et par exemple résumés dans « Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2 » édité par Donatas Satas en avril 95 dans le chapitre 7 « Wound dressing » en particulier pages 165-166.

Ainsi l'action négative de l'irradiation sur la cohésion de masses adhésives hydrocolloïdes conduit, en particulier lors de l'utilisation du produit qui gonfle par absorption des liquides et exsudats, à des phénomènes de fluage de l'adhésif et au démantèlement ou la désintégration du produit.

5 Une des solutions qui a été préconisée pour éviter ce problème est l'ajout d'un composé destiné à réticuler ladite masse adhésive et ainsi renforcer son intégrité. Ainsi, le brevet US 4738257 décrit l'ajout d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle au polyisobutylène qui permet de réticuler la masse lors de l'irradiation γ . L'utilisation d'un mélange d'un polyisobutylène de haut poids
10 moléculaire et d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire ou l'addition d'un polymère séquencé poly(styrène-isoprène-styrène) ou poly(styrène-butadiène-styrène) au polyisobutylène ont également été préconisées pour résoudre le problème précité.

Toutefois cet état de la technique est muet sur un autre effet indésirable
15 résultant de la radiostérilisation des masses adhésives hydrocolloïdes.

On a en effet constaté que les masses adhésives à base d'un mélange polyisobutylène-polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) qui contiennent un dérivé de cellulose comme par exemple la carboxyméthylcellulose de sodium, subissent une baisse importante de leur capacité d'absorption après
20 radiostérilisation. Cette perte d'absorption non véritablement expliquée pourrait résulter de la dégradation du réseau macromoléculaire du dérivé de cellulose par les rayonnements. La diminution importante de la capacité d'absorption après stérilisation, de ces masses adhésives hydrocolloïdes et des produits les contenant, apparaît tout aussi préjudiciable que la diminution de cohésion, dans la mesure où
25 elle touche également une propriété essentielle de ces produits.

La réalisation d'une masse adhésive hydrocolloïde constituée d'un polyisobutylène, d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) et en tant qu'hydrocolloïde d'un dérivé de cellulose, qui présenterait une meilleure stabilité ou résistance à la dégradation de sa capacité d'absorption après
30 irradiation, constituerait donc une amélioration considérable vis à vis de l'état de la technique existant.

Il a été découvert et ceci constitue le fondement de la présente invention que cette perte de la capacité d'absorption après stérilisation de telles masses adhésives hydrocolloïdes peut être diminuée de façon significative par

l'incorporation dans ces masses adhésives hydrocolloïdes d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C.

Quoique le mode d'action (protection du dérivé de cellulose, modification des phases du mélange ou autre) par lequel ce polymère acrylate permet de
5 diminuer la dégradation de la capacité d'absorption après irradiation de ces masses adhésives hydrocolloïdes ne soit ni connu, ni expliqué, les inventeurs ont mis en évidence des résultats remarquables.

L'utilisation d'un tel polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C pour augmenter le pouvoir d'absorption d'une masse
10 adhésive hydrocolloïde à base de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) a été décrite dans la demande de brevet WO 98/10801. Toutefois le problème de la stérilisation des produits n'est jamais envisagé dans ce document antérieur et l'homme de métier ne pouvait y discerner une quelconque information utile quant à l'aptitude de ce polymère acrylate à augmenter de façon significative
15 la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation d'une masse adhésive hydrocolloïde telle que décrite dans ledit document et a fortiori d'une masse adhésive à base de polyisobutylène et de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) dans laquelle l'hydrocolloïde est en outre spécifiquement constitué d'un dérivé de cellulose.

20

Objets de l'invention

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une masse adhésive hydrocolloïde notamment utilisable à des fins médicales, caractérisée en ce que ladite masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 25 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
(b) 20 à 50 parties en poids d'au moins un dérivé de cellulose,
(c) 32 à 120 parties en poids d'un mélange adhésif constitué d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé
30 poly(styrène-oléfine-styrène) auxquels sont associés un ou plusieurs composés choisis parmi les polyisobutylènes de haut poids moléculaire, les polybutènes, les résines poisseuses dites tackifiantes, les caoutchoucs butyle, les plastifiants et les antioxydants.

Selon un mode de réalisation actuellement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- 5 (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 10 à 40 parties en poids d'un mélange formé d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment un poly(styrène-isoprène-styrène),
- 10 (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (e) 2 à 25 parties en poids d'un plastifiant, notamment d'une huile plastifiante,
- (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un agent antioxydant.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 15 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids de carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 10 à 35 parties en poids d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- 20 (d) 1 à 20 parties en poids d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire.
- (e) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (f) 2 à 25 parties en poids d'une huile plastifiante,
- (g) 0,1 à 2 parties d'au moins un agent antioxydant.

Selon un autre mode de réalisation actuellement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 25 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
- 30 (c) 5 à 20 parties en poids d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- (d) 25 à 50 parties en poids d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
- (e) 2 à 20 parties en poids d'un polybutène,

(f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un antioxydant.

Selon un second aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation de ces masses adhésives hydrocolloïdes pour la réalisation de pansements notamment pour le traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles profondes, chroniques ou aiguës, des plaies exsudatives et des brûlures.

Les composés utilisés pour la réalisation du mélange adhésif des masses adhésives hydrocolloïdes selon l'invention sont ceux habituellement utilisés par l'homme de l'art dans la préparation de masses adhésives et l'on pourra se reporter à cet égard au document de l'état de la technique mentionné précédemment pour les définitions de l'ensemble des composés utilisés ainsi que pour leurs proportions respectives pour obtenir les propriétés adhésives et mécaniques souhaitées.

On pourra ainsi utiliser dans le cadre de la présente invention comme copolymère séquencé du type poly(styrène-oléfine-styrène) des copolymères dans lesquels les séquences oléfines peuvent être constituées d'unités isoprène, butadiène, éthylène-butylène, éthylène-propylène et leurs mélanges. Parmi ceux-ci, les copolymères triblocs poly(styrène-isoprène-styrène) sont préférés.

Par copolymère tribloc poly(A-B-A) du type poly(styrène-isoprène-styrène) [en abrégé : poly(SIS)] on entend ici un matériau poly(SIS) ayant une teneur en styrène comprise entre 14 et 52 % en poids par rapport au poids dudit poly(SIS). Cette expression couvre aussi des poly(SIS) contenant un mélange de copolymères tribloc poly(SIS) et de copolymères dibloc du type poly(styrène-isoprène).

De tels produits bien connus de l'homme de l'art sont par exemple commercialisés par les sociétés SHELL et EXXON CHEMICAL respectivement sous les dénominations KRATON®D et VECTOR®.

Dans le cadre de la présente invention on préfère les copolymères tribloc ayant une teneur en styrène comprise entre 14 et 30 % en poids par rapport au poids dudit poly(SIS). On préférera en particulier les produits commercialisés respectivement sous les dénominations VECTOR®4114 et VECTOR®4113 par la société EXXON CHEMICAL et KRATON®D-1111CS, KRATON®D-1107 ou KRATON®1161 par la société SHELL CHEMICALS.

Parmi les poly(styrène-butadiène-styrène) on peut citer par exemple le produit commercialisé sous la dénomination KRATON®D-1102 par la société SHELL CHEMICALS.

Comme polyisobutylène, on pourra utiliser dans le cadre de la présente invention des polyisobutylènes de bas poids moléculaire, de l'ordre de 40 000 à 80 000 daltons tels que les composés commercialisés sous la dénomination VISTANEX® par la société EXXON CHEMICAL ou sous la dénomination OPPANOL® par la société BASF.

On préférera en particulier les produits commercialisés sous les dénominations VISTANEX®LM-MS, VISTANEX®LM-MH, OPPANOL®B12 et OPPANOL®B15.

Ces derniers pourront être utilisés seuls ou en mélange.

Divers composés supplémentaires sont en général additionnés à l'association polyisobutylène-poly(styrène-oléfine-styrène) pour réaliser un mélange adhésif qui permette d'obtenir des masses adhésives hydrocolloïdes qui présentent des propriétés d'élasticité, d'adhésion, de stabilité dans le temps et de cohésion optimisées.

Ces deux composés sont ainsi en général associés dans les masses adhésives hydrocolloïdes à des stabilisants tels des antioxydants, des agents permettant d'améliorer l'adhésion tels que des résines dites « tackifiantes, des plastifiants tels que les polybutènes ou les huiles plastifiantes, ou à des agents permettant d'améliorer la cohésion tels que des caoutchoucs butyle ou des polyisobutylènes de haut poids moléculaires, etc.

De telles compositions sont ainsi définies dans « Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2- » édité par Donatas Satas en avril 95 dans le chapitre 7 « Wound Dressings » pages 158 à 171 précédemment cité.

De telles formulations sont aussi décrites par exemple dans la demande de brevet EP-A-130061.

On peut ainsi ajouter des polyisobutylènes de haut poids moléculaire, de l'ordre de 400 000 à 2 000 000 daltons comme par exemple les produits commercialisés par la société EXXON CHEMICAL sous les dénominations VISTANEX®L-80 ou VISTANEX®L100.

Parmi les résines tackifiantes qui conviennent pour réaliser ces mélanges adhésifs, on peut ainsi mentionner les résines généralement employées dans le

domaine des adhésifs par l'homme de l'art telles les résines polyterpènes ou terpènes modifiées, les résines de colophane hydrogénée, les résines de colophane polymérisée, les résines d'esters de colophane, les résines hydrocarbonées, les mélanges de résines aromatiques et aliphatiques etc. On préférera en particulier
5 dans le cadre de la présente invention une résine de synthèse formée de copolymères en C₅/C₉ commercialisée par la société GOOD YEAR sous la dénomination WINGTACK[®]86.

De même par agents antioxydants on entend les composés couramment employés par l'homme de l'art pour assurer la stabilité vis-à-vis de l'oxygène, la
10 chaleur, l'ozone et les rayonnements ultra violets des composés utilisés dans la formulation des matrices, en particulier les résines tackifiantes et les copolymères séquencés. On peut utiliser un ou plusieurs de ces agents antioxydants en association.

On peut citer comme agents antioxydants appropriés les antioxydants
15 phénoliques comme par exemple les produits commercialisés par la société CIBA-GEIGY sous les dénominations IRGANOX[®]1010, IRGANOX[®]565, IRGANOX[®]1076 et des antioxydants soufrés comme par exemple le dibutyldithiocarbamate de zinc commercialisé par la société AKZO sous la dénomination PERKACIT[®]ZDBC.

20 Dans le cadre de la présente invention, on préférera l'association de l'IRGANOX[®]1010 et du PERKACIT[®]ZDBC.

On peut employer tout type de plastifiant habituellement utilisé par l'homme de l'art pour la préparation de masses adhésives hydrocolloïdes à base de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) ou polyisobutylène. On peut
25 ainsi incorporer dans ces masses adhésives des plastifiants tels que des polybutènes comme par exemple ceux commercialisés par la société BP CHEMICALS sous la dénomination NAPVIS[®] 10, des huiles plastifiantes ou des dérivés de phtalates tel le dioctylphtalate.

On préférera utiliser des huiles plastifiantes dans le cadre de la présente
30 invention.

Par huile plastifiante on entend ici les huiles minérales ou végétales couramment employées par l'homme de l'art pour plastifier les copolymères séquencés du type styrène-oléfine-styrène ou polyisobutylène utilisés dans la

composition des mélanges adhésifs employées dans les masses adhésives hydrocolloïdes.

Les huiles minérales généralement utilisées sont des mélanges de composés de nature paraffinique, naphténique ou aromatique dans des proportions variables.

On peut citer ainsi comme exemple d'huiles plastifiantes les produits commercialisés par la société SHELL sous la dénomination ONDINA® et RISELLA® pour les mélanges à base de composés naphténiques et paraffiniques ou sous la dénomination CATENEX® pour les mélanges à base de composés naphténiques, aromatiques et paraffiniques.

Dans le cadre de la présente invention, on préférera en particulier l'huile plastifiante minérale commercialisée sous la dénomination ONDINA®68.

Par dérivés de cellulose on entend désigner ici les composés de cellulose couramment utilisés par l'homme de l'art dans les masses adhésives hydrocolloïdes, qui présentent une capacité à absorber les liquides hydrophiles et les exsudats et à les transporter rapidement.

Ces dérivés de cellulose sont des polymères de cellulose comme par exemple les hydroxyéthylcelluloses, les hydroxypropylcelluloses, les carboxyméthylcelluloses et leurs sels de métal alcalin tel le sodium ou le calcium. On pourra utiliser ces dérivés de cellulose seuls ou en association.

Dans le cadre de la présente invention on préférera les sels de métal alcalin de carboxyméthylcellulose ; en particulier la carboxyméthylcellulose de sodium. On peut ainsi citer par exemple les carboxyméthylcelluloses de sodium commercialisés sous les dénominations BLANOSE®7H4XF, BLANOSE®7H3XF et AQUASORB®A500 par la société AQUALON.

Les polymères acrylates convenant pour la mise en œuvre de l'invention sont des composés d'acrylates sensibles à la pression et ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à - 20 °C.

De tels composés d'acrylates sont des copolymères formés à partir - soit d'au moins un monomère, choisi parmi l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-

éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle, associé avec l'acide acrylique;

- soit d'au moins deux monomères, choisis parmi l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle.

Les pourcentages ou proportions respectifs de ces différents monomères sont ajustés de façon à obtenir un copolymère ayant la température de transition vitreuse souhaitée, c'est à dire inférieure à -20 °C.

Dans le cadre de la présente invention, on utilisera de préférence un copolymère contenant au moins un monomère, choisi parmi l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate d'isooctyle, copolymérisé avec l'acide acrylique.

On préférera tout particulièrement les copolymères contenant de 1 à 20 %, de préférence 1 à 10 %, en poids d'acide acrylique, exprimé par rapport au poids total de l'ensemble des monomères.

De tels composés d'acrylates peuvent aussi être des homopolymères dont le monomère constitutif est choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle de l'ester est soit un groupe alkyle linéaire qui comprend 2 à 12 atomes de carbone soit un groupe isobutyle, 2-éthylhexyle ou isooctyle.

Parmi ces homopolymères on préférera dans le cadre de la présente invention, le polyacrylate de n-butyle.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, on choisira les produits bien connus de l'homme de l'art pour être utilisables dans un procédé d'enduction sans solvant connu sous le nom de « hot-melt ».

On peut ainsi citer par exemple les produits commercialisés par la société BASF sous les dénominations suivantes:

- ACRONAL® A150F (homopolymère d'acrylate de n-butyle qui possède une température de transition vitreuse de -41 °C),
- ACRONAL® DS3435X (homopolymère d'acrylate de n-butyle qui possède une température de transition vitreuse de -46 °C),

- ACRONAL[®]DS3429 (copolymère d'acrylate de n-butyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle et d'acide acrylique qui possède une température de transition vitreuse de -31 °C), et,
- ACRONAL[®]DS3458 (copolymère d'acrylate de n-butyle et d'acide acrylique qui possède une température de transition vitreuse de -39 °C.)

On peut citer également le produit commercialisé par la société MONSANTO sous la dénomination :

- MODAFLOW[®] (copolymère d'acrylate d'éthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle).

Dans le cadre de la présente invention, on préférera tout particulièrement le polymère acrylate commercialisé sous la dénomination ACRONAL[®]DS3458.

La masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention est notamment utile pour toutes les applications à des fins médicales dans lesquelles le produit contenant ladite masse doit être stérilisé. On peut ainsi citer la réalisation de pansements et de bandages pour le traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës, des plaies exsudatives, des brûlures ainsi que la réalisation de joints adhésifs employés en ostomies.

Dans le cadre de ces applications divers produits à caractère dermatologique, cosmétologique ou thérapeutique peuvent être ajoutés dans la formulation de la masse adhésive hydrocolloïde comme par exemple des antifongiques, des anti-microbiens ou antibactériens tels que la sulfadiazine argentique, des régulateurs de pH, des accélérateurs de cicatrisation, des vitamines, des extraits végétaux, des oligo-éléments, des anesthésiques locaux, des piègeurs d'odeur, du menthol, du salicylate de méthyle, des hormones, des anti-inflammatoires, etc.

Dans le cadre de la réalisation d'un pansement pour le traitement de l'ampoule ou le traitement ou la protection des plaies, de différentes catégories de lésions dermo-épidermiques, brûlures et escarres, on réalise une enduction de la masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention sur un support adéquat au grammage souhaité, selon les techniques connues de l'homme de l'art, suivant un procédé en phase solvant ou de préférence suivant un procédé hot-melt, c'est à dire sans solvant, à une température comprise entre 110 et 160 °C.

Le choix du support est réalisé en fonction des propriétés requises (étanchéité, élasticité etc.) suivant le type de pansement et l'application recherchée.

Il peut se présenter sous forme d'un film formé d'une ou plusieurs couches et d'une épaisseur variable de 5 à 150 μm ou d'un non-tissé ou d'une mousse ayant une épaisseur de 10 à 500 μm .

Ces supports à base de matériaux synthétiques ou naturels sont ceux généralement utilisés par l'homme de l'art dans le domaine des pansements et des applications médicales visées ci-dessus.

On peut citer ainsi des mousses en polyéthylène, en polyuréthane, en PVC ; des non-tissés en polypropylène, polyamide, polyester, éthylcellulose etc.

On préférera cependant utiliser des films en tant que supports et notamment des films en polyuréthane comme par exemple les produits commercialisés par la société Smith et Nephew sous la référence LASSO ou des films en polyuréthane réalisés à partir du polyuréthane commercialisé sous la dénomination ESTANE par la société BF GOODRICH, des films en polyéthylène à basse densité comme par exemple ceux commercialisés par la société SOPAL, des films à base de copolymère thermoplastique de polyéther-polyester comme par exemple les produits commercialisés sous la marque Hytrel[®] par la société DUPONT DE NEMOURS ou des films complexes réalisés à base de polyuréthane et d'un non-tissé.

Les pansements réalisés à partir de la masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention peuvent se présenter sous n'importe quelle forme géométrique, carrée, rectangulaire, circulaire ou ovale. De même leur taille peut être quelconque et sera adaptée en fonction de la surface de la partie à traiter ou protéger.

De façon pratique, la surface de la masse adhésive hydrocolloïde qui n'est pas liée au support, pourra être recouverte d'une couche ou pellicule de protection pelable avant utilisation du pansement.

L'ensemble ainsi formé pourra être lui-même emballé dans une protection étanche réalisée par exemple au moyen de complexes polyéthylène-aluminium ou dans des blisters.

Les avantages, caractéristiques et applications de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation et d'essais comparatifs.

Bien entendu l'ensemble de ces éléments n'est nullement limitatif mais est donné à titre d'illustration.

Par commodité, dans ce qui suit les abréviations suivantes ont été utilisées :

- 5 SIS : copolymère tribloc poly(styrène-isoprène-styrène).

Exemple 1

Dans un malaxeur à bras en Z, à une température de l'ordre de 140 °C on introduit successivement 12,5 kg de ONDINA[®]68 (huile minérale commercialisée
10 par la société SHELL), 14,2 kg de VECTOR[®]4114 (copolymère SIS commercialisé par la société DEXCO), 3,55 kg de VISTANEX[®]LM-MH (polymère PIB de bas poids moléculaire commercialisé par la société EXXON CHEMICAL), 0,4 kg de PERKACIT[®]ZDBC (dibutyl dithiocarbamate de zinc, antioxydant commercialisé par la société AKZO) et 0,4 kg d'IRGANOX[®]1010
15 (antioxydant commercialisé par la société CIBA-GEIGY). On malaxe le mélange obtenu entre 120 et 140 °C durant environ 30 minutes. On ajoute ensuite 6,5 kg d'ACRONAL[®]DS 3458 (copolymère de butylacrylate et d'acide acrylique commercialisé par la société BASF) et on malaxe le mélange obtenu toujours aux alentours de 140 °C durant 40 minutes. On ajoute alors 26,75 kg de
20 WINGTACK[®] 86 (résine tackifiante commercialisée par la société GOOD YEAR) et on malaxe toujours aux alentours de 140 °C durant 40 minutes. On introduit finalement 35,7 kg de BLANOSE[®]7H4XF (carboxyméthylcellulose de sodium commercialisé par la société AQUALON) et on malaxe toujours à environ 140 °C durant 40 minutes supplémentaires. On enduit le mélange ainsi obtenu sur une
25 pellicule de papier siliconé à raison de 1000 g/m² à une température comprise entre 120 et 160 °C. On transfère l'enduction ainsi réalisée sur un support final, de 30 µm d'épaisseur, en polyuréthane (réalisé à partir de polyuréthane commercialisé sous la dénomination UCECOAT[®] par la société UCB). On découpe alors des formes aux dimensions appropriées que l'on conditionne dans
30 des sachets thermosoudables ou des blisters.

Exemple comparatif 1

Dans un malaxeur à bras en Z, à une température de l'ordre de 140 °C on introduit successivement 13.95 kg de ONDINA[®]68, 15,8 kg de VECTOR[®]4114,

3,95 kg de VISTANEX[®]LM-MH, 0,4 kg de PERKACIT[®]ZDBC et 0,4 kg d'IRGANOX[®]1010. On malaxe le mélange obtenu à environ 140 °C pendant environ 30 minutes. On introduit alors 29,8 kg de WINGTACK[®]86 et on malaxe toujours à 140 °C durant environ 35 minutes supplémentaires. On introduit
5 finalement 35,7 kg de BLANOSE[®]7H4XF et on malaxe aux alentours de 140 °C durant encore 45 minutes. On enduit le mélange ainsi obtenu sur une pellicule de papier siliconé à raison de 1000 g/m² à une température comprise entre 120 et 160 °C. On transfère l'enduction ainsi réalisée sur un support final, de 30 µm d'épaisseur, en polyuréthane (réalisé à partir de polyuréthane commercialisé
10 sous la dénomination UCECOAT[®] par la société UCB). On découpe alors des formes aux dimensions appropriées que l'on conditionne dans des sachets thermosoudables ou des blisters.

Essais

15 Afin de mettre en évidence la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après irradiation des masses adhésives hydrocolloïdes selon l'invention, on a réalisé des mesures d'absorption entre un produit selon l'invention (exemple 1) contenant un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C et le même produit sans ce dernier (exemple
20 comparatif 1) avant radiostérilisation β et après radiostérilisation β à différentes doses d'irradiation.

Les mesures d'absorption ont été effectuées suivant le protocole suivant :
On utilise un échantillon, réalisé comme décrit dans l'exemple 1 et dans l'exemple comparatif 1, formé du support final, de la masse adhésive hydrocolloïde et de la
25 pellicule de papier siliconé qui sert de protecteur pelable, que l'on découpe de façon à obtenir un ruban adhésif. Pour réaliser la mesure on utilise une cellule de mesure constituée d'un cylindre en aluminium sur lequel on dépose un échantillon de ruban adhésif à tester et sur lequel on vient ensuite fixer un support qui permet de bien solidariser l'ensemble cylindre-échantillon. La partie périphérique de ce
30 support comporte un joint siliconé sur lequel s'adhésive par pression la section périphérique de l'échantillon.

La mesure d'absorption s'effectue par différences de pesées de l'ensemble support-ruban adhésif-cylindre avant et après mise en contact de l'échantillon avec un liquide de référence durant une durée déterminée, ici 24 heures.

Dans les tests suivants le liquide de référence est une solution de Dextran D4876 (commercialisé par la société Sigma) à 60 g par litres dans une solution de chlorure de sodium 0,15 molaire.

Les mesures sont réalisées de la façon suivante :

- 5 1) on découpe un échantillon (ici par exemple de 16 cm^2) du ruban adhésif à tester et on enlève le film protecteur ;
- 2) on incorpore l'échantillon dans la cellule de mesure comme décrit ci-dessus ;
- 3) l'ensemble ainsi obtenu est pesé ; soit P_0 le poids obtenu ;
- 4) on introduit alors 20 ml du liquide de référence précédemment préparé dans le
10 cylindre ;
- 5) on laisse l'ensemble en contact à 23°C pendant 24 heures ;
- 6) à l'issue de ces 24 heures on pèse à nouveau, après élimination de la solution non absorbée, l'ensemble support-échantillon-cylindre, soit P_1 le poids obtenu ;
- 7) on calcule le pouvoir absorbant qui correspond à l'absorption surfacique grâce
15 à la formule : $\text{Absorption} = 4(P_1 - P_0) / \pi D^2$ où D représente le diamètre du cylindre soit ici $0,0357 \text{ m}$.

D'où l'absorption exprimée en g/m^2 et définie ici par :

$$\text{Absorption} = (P_1 - P_0) 10^3$$

Pour chaque test on réalise au moins 5 essais.

- 20 Le pouvoir absorbant obtenu est la moyenne de ces différents essais.

La stérilisation par rayonnement β s'effectue de façon classique. Les produits à stériliser défilent sur un tapis roulant et en agissant sur la vitesse du convoyeur on règle la dose de traitement envoyée.

- 25 Le produit de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1 ont été ainsi traités aux doses suivantes 15, 25, 35 et 45 kilograys.

L'ensemble des résultats d'absorption pour ces différentes doses sont rassemblées dans le tableau I dans lequel :

$A(\text{EX1})$ et $A(\text{EC1})$ représentent respectivement les absorptions à 24 heures exprimées en g/m^2 des rubans adhésifs obtenus selon l'exemple 1 et selon
30 l'exemple comparatif 1 et,

R , exprimé en pourcentage, représente pour chaque dose d'irradiation le rapport entre l'absorption d'un ruban adhésif stérilisé et l'absorption du même ruban adhésif non stérilisé.

TABLEAU I

	Non stérilisé	15 KGY	25 KGY	35 KGY	45 KGY
A(EX1)	5590	4880	4520	4260	3950
R	-	87,3	80,8	72,2	70,7
A(EC1)	1820	620	430	460	400
R	-	34	23,6	25,2	22

L'analyse du tableau I illustre parfaitement l'intérêt d'utiliser, dans une masse adhésive hydrocolloïde formée d'un mélange adhésif à base de polyisobutylène et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), dans ce cas un poly(styrène-isoprène-styrène), et d'un dérivé de cellulose, dans ce cas la carboxyméthylcellulose de sodium, un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C pour augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption de la masse adhésive hydrocolloïde après la radiostérilisation.

On constate en effet que, déjà à une dose d'irradiation de 15 kilograys inférieure à la dose de 25 kilograys utilisée généralement pour stériliser les produits avec une marge de sécurité, la valeur R qui représente le pourcentage d'absorption résiduelle par rapport à la masse adhésive non stérilisée est de 87,3 % pour la masse adhésive hydrocolloïde contenant le polymère acrylate (exemple 1) contre seulement 34 % en l'absence de ce dernier (exemple comparatif 1)

De la même façon ce rapport est de 80,8 % contre 23,6 % à 25 kilograys, de 72,2 % contre 25,2 % à 35 kilograys et de 70,7 % contre 22 % à 45 kilograys.

Sachant qu'en pratique lors de la radiostérilisation d'un lot industriel un produit reçoit une dose qui varie dans une plage comprise entre 25 et 45 kilograys, on comprend ainsi l'intérêt de la présente invention, puisque l'ajout d'un polymère acrylate dans la masse adhésive hydrocolloïde permet de conserver les $\frac{3}{4}$ de l'absorption initiale contre seulement $\frac{1}{4}$ pour le même produit sans polymère acrylate, dans cette plage de doses.

Ce résultat constitue une avancée significative dans le domaine des masses adhésives dans lesquelles l'hydrocolloïde est un dérivé de cellulose. On obtient en effet ainsi un produit commercial qui présente un bon niveau d'absorption sans nécessiter l'utilisation de mélanges avec des hydrocolloïdes d'autres natures comme par exemple les gommages ou la pectine ou la gélatine.

Ceci est d'autant plus important que l'utilisation de composés d'origine animale tels que la gélatine, pourrait devenir problématique, notamment dans les produits pharmaceutiques. La présente invention permet ainsi de réaliser des masses adhésives hydrocolloïdes à base de polyisobutylène et de poly(styrène-oléfine-styrène) plus simples dans lesquelles on diminue les risques

d'incompatibilité entre les composés et où il est donc plus facile d'optimiser les propriétés adhésives cohésives et d'absorption.

Revendications

1. Masse adhésive hydrocolloïde notamment utilisable à des fins médicales caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - 5 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'au moins un dérivé de cellulose,
 - (c) 32 à 120 parties en poids d'un mélange adhésif constitué d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) auxquels sont associés un ou plusieurs composés
10 choisis parmi les polyisobutylènes de haut poids moléculaire, les polybutènes, les résines poisseuses dites tackifiantes, les caoutchoucs butyle, les plastifiants et les antioxydants.
2. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce
15 que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un copolymère formé à partir d'au moins un monomère, choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone,
20 comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle, copolymérisé avec l'acide acrylique.
3. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 2, caractérisée en ce que le copolymère acrylate précité est un copolymère formé à partir d'au moins un
25 monomère, choisi dans l'ensemble constitué par l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate d'isooctyle, copolymérisé avec l'acide acrylique et de préférence un copolymère de n-butylacrylate et d'acide acrylique ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C ou de n-butylacrylate, 2-éthylhexyle acrylate et d'acide acrylique ayant une température de transition vitreuse de
30 - 31 °C.
4. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère acrylate précité comprend de 1 à 20 %, de préférence 1 à 10 %, en poids d'acide acrylique exprimé par rapport au poids total de l'ensemble des monomères.

5. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un copolymère formé à partir d'au moins deux monomères, choisis dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle.
6. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un homopolymère dont le monomère constitutif est choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle de l'ester est soit un groupe alkyle linéaire qui comprend 2 à 12 atomes de carbone, soit un groupe isobutyle, 2-éthylhexyle ou isooctyle et de préférence un homopolymère d'acrylate de n-butyle ayant une température de transition vitreuse de - 41 °C.
7. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (a) 2 à 15 parties en poids d'un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c) 10 à 40 parties en poids d'un mélange formé d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
 - (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
 - (e) 2 à 25 parties en poids d'un plastifiant, notamment d'une huile plastifiante,
 - (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un agent antioxydant.
8. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 7 caractérisée en ce que le plastifiant précité est une huile plastifiante minérale et de préférence une huile constituée de composés naphéniques, paraffiniques et aromatiques.
9. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids de carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c₁) 10 à 35 parties en poids d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- (c₂) 1 à 20 parties en poids d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
- (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (e) 2 à 25 parties en poids d'une huile plastifiante,
- (f) 0,1 à 2 parties d'au moins un agent antioxydant.
- 10 10. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la
- 15 carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 5 à 20 parties en poids d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- (d) 25 à 50 parties en poids d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
- 20 (e) 2 à 20 parties en poids d'un polybutène,
- (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un antioxydant.
11. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le copolymère séquencé précité est un poly(styrène-isoprène-styrène) qui présente une teneur en styrène comprise entre 14 et 52 % en
- 25 poids par rapport au poids dudit copolymère, et de préférence une teneur comprise entre 14 et 30 % en poids.
12. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la matrice adhésive de ladite masse adhésive hydrocolloïde comprend un ou plusieurs polyisobutylènes de bas poids moléculaire compris
- 30 entre 40 000 et 80 000 daltons.
13. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est un sel de métal alcalin de carboxyméthylcellulose, et de préférence la carboxyméthylcellulose de sodium.

14. Utilisation d'une masse adhésive hydrocolloïde selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la préparation d'un pansement destiné au traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles profondes, chroniques ou aiguës, exsudatives ou brûlures, formé d'un support sur lequel est enduite ladite masse adhésive hydrocolloïde et éventuellement d'une pellicule de protection pelable.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J153/02 A61L15/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J A61L A61F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 45977 A (APERT LAURENT ;GARIMA LUC (FR); AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYG) 16 September 1999 (1999-09-16) * page 11, ligne 9 - page 12, ligne 27 ; page 4, ligne 8-18 * abstract; claims 1-21	1-14
X	WO 98 10801 A (APERT LAURENT ;AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYGIENE DIETETIQUE () 19 March 1998 (1998-03-19) cited in the application * page 2, ligne 26 - page 4, ligne 26 ; page 1, ligne 19-23 ; page 5, ligne 6-29 * page 6, line 4 -page 7, line 5; claims 1-11	1-11, 13, 14
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2000

Date of mailing of the international search report

07/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No
PCT/FR 00/00582

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 September 1992 (1992-09-17) * page 2, ligne 67 - page 3, ligne 1 ; page 3, ligne 7-13 ; page 3, ligne 31-43 ; page 3, ligne 59 ; page 3, ligne 67 - page 4, ligne 3 * page 7, line 1-40; claims 1-27	1,14
X	US 4 738 257 A (MEYER RALPH A ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) * colonne 5, ligne 9-15 ; colonne 6, ligne 66-68 ; colonne 6, ligne 39-46 * column 5, line 40-60	1,14
Y	EP 0 730 874 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 September 1996 (1996-09-11) page 3, line 28-50	1,14
Y	US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 November 1980 (1980-11-04) cited in the application * revendications 1, 7 ; colonne 5, ligne 5-20 ; colonne 4, ligne 64-68 * column 5, line 55-61	1,14
A	US 5 456 745 A (ROREGER MICHAEL ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) column 2, line 19 -column 5, line 48	1-11,13, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9945977 A	16-09-1999	FR 2775903 A AU 2734299 A	17-09-1999 27-09-1999
WO 9810801 A	19-03-1998	FR 2753380 A AU 4305697 A CN 1230124 A CZ 9900910 A EP 0927051 A PL 332189 A US 6051748 A	20-03-1998 02-04-1998 29-09-1999 16-06-1999 07-07-1999 30-08-1999 18-04-2000
DE 4207657 A	17-09-1992	JP 5105630 A	27-04-1993
US 4738257 A	19-04-1988	AU 585443 B AU 7213487 A BR 8702587 A CA 1317175 A DE 3776975 A DK 168980 B EP 0249694 A ES 2032771 T FI 872587 A, B, GB 2191403 A, B IE 59761 B KR 9408957 B MX 167487 B JP 1870993 C JP 62292160 A	15-06-1989 17-03-1988 23-02-1988 04-05-1993 09-04-1992 25-07-1994 23-12-1987 01-03-1993 12-12-1987 16-12-1987 23-03-1994 28-09-1994 25-03-1993 06-09-1994 18-12-1987
EP 0730874 A	11-09-1996	AU 705360 B AU 4213796 A CA 2167961 A JP 8229065 A	20-05-1999 01-08-1996 25-07-1996 10-09-1996
US 4231369 A	04-11-1980	GB 1576522 A AU 518743 B AU 3638878 A CA 1124604 A DE 2822535 A DK 227578 A, B, FR 2392076 A IT 1108607 B JP 1440060 C JP 54013693 A JP 62047545 B NL 7805643 A, B, SE 438780 B SE 7805869 A	08-10-1980 15-10-1981 29-11-1979 01-06-1982 07-12-1978 25-11-1978 22-12-1978 09-12-1985 30-05-1988 01-02-1979 08-10-1987 28-11-1978 13-05-1985 25-11-1978
US 5456745 A	10-10-1995	DE 3827561 C AT 145226 T CA 1336727 A DE 58909748 D EP 0355536 A ES 2097111 T GR 3022543 T JP 2074259 C JP 2088644 A	28-12-1989 15-11-1996 15-08-1995 19-12-1996 28-02-1990 01-04-1997 31-05-1997 25-07-1996 28-03-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5456745 A		JP 7091397 B	04-10-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 00/00582

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09J153/02 A61L15/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J A61L A61F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 99 45977 A (APERT LAURENT ; GARIMA LUC (FR); AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYG) 16 septembre 1999 (1999-09-16) * page 11, ligne 9 - page 12, ligne 27 ; page 4, ligne 8-18 * abrégé; revendications 1-21	1-14
X	WO 98 10801 A (APERT LAURENT ; AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYGIENE DIETETIQUE () 19 mars 1998 (1998-03-19) cité dans la demande * page 2, ligne 26 - page 4, ligne 26 ; page 1, ligne 19-23 ; page 5, ligne 6-29 * page 6, ligne 4 - page 7, ligne 5; revendications 1-11	1-11, 13, 14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi Internationale No
PCT/FR 00/00582

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 septembre 1992 (1992-09-17) * page 2, ligne 67 - page 3, ligne 1 ; page 3, ligne 7-13 ; page 3, ligne 31-43 ; page 3, ligne 59 ; page 3, ligne 67 - page 4, ligne 3 * page 7, ligne 1-40; revendications 1-27	1,14
X	US 4 738 257 A (MEYER RALPH A ET AL) 19 avril 1988 (1988-04-19) * colonne 5, ligne 9-15 ; colonne 6, ligne 66-68 ; colonne 6, ligne 39-46 * colonne 5, ligne 40-60	1,14
Y	EP 0 730 874 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 septembre 1996 (1996-09-11) page 3, ligne 28-50	1,14
Y	US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 novembre 1980 (1980-11-04) cité dans la demande * revendications 1, 7 ; colonne 5, ligne 5-20 ; colonne 4, ligne 64-68 * colonne 5, ligne 55-61	1,14
A	US 5 456 745 A (ROREGER MICHAEL ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10) colonne 2, ligne 19 -colonne 5, ligne 48	1-11,13, 14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/00582

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9945977 A	16-09-1999	FR 2775903 A AU 2734299 A	17-09-1999 27-09-1999
WO 9810801 A	19-03-1998	FR 2753380 A AU 4305697 A CN 1230124 A CZ 9900910 A EP 0927051 A PL 332189 A US 6051748 A	20-03-1998 02-04-1998 29-09-1999 16-06-1999 07-07-1999 30-08-1999 18-04-2000
DE 4207657 A	17-09-1992	JP 5105630 A	27-04-1993
US 4738257 A	19-04-1988	AU 585443 B AU 7213487 A BR 8702587 A CA 1317175 A DE 3776975 A DK 168980 B EP 0249694 A ES 2032771 T FI 872587 A,B, GB 2191403 A,B IE 59761 B KR 9408957 B MX 167487 B JP 1870993 C JP 62292160 A	15-06-1989 17-03-1988 23-02-1988 04-05-1993 09-04-1992 25-07-1994 23-12-1987 01-03-1993 12-12-1987 16-12-1987 23-03-1994 28-09-1994 25-03-1993 06-09-1994 18-12-1987
EP 0730874 A	11-09-1996	AU 705360 B AU 4213796 A CA 2167961 A JP 8229065 A	20-05-1999 01-08-1996 25-07-1996 10-09-1996
US 4231369 A	04-11-1980	GB 1576522 A AU 518743 B AU 3638878 A CA 1124604 A DE 2822535 A DK 227578 A,B, FR 2392076 A IT 1108607 B JP 1440060 C JP 54013693 A JP 62047545 B NL 7805643 A,B, SE 438780 B SE 7805869 A	08-10-1980 15-10-1981 29-11-1979 01-06-1982 07-12-1978 25-11-1978 22-12-1978 09-12-1985 30-05-1988 01-02-1979 08-10-1987 28-11-1978 13-05-1985 25-11-1978
US 5456745 A	10-10-1995	DE 3827561 C AT 145226 T CA 1336727 A DE 58909748 D EP 0355536 A ES 2097111 T GR 3022543 T JP 2074259 C JP 2088644 A	28-12-1989 15-11-1996 15-08-1995 19-12-1996 28-02-1990 01-04-1997 31-05-1997 25-07-1996 28-03-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Domestic International No

PCT/FR 00/00582

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5456745 A		JP 7091397 B	04-10-1995

Nouvelle masse adhésive hydrocolloïde présentant une meilleure résistance à la dégradation de sa capacité d'absorption après radiostérilisation.

Domaine de l'invention

La présente invention a pour objet de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes présentant une meilleure résistance à la dégradation de leur capacité d'absorption après radiostérilisation.

Plus précisément la présente invention a pour objet de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes constituées d'un mélange adhésif, à base d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), et d'un hydrocolloïde dérivé de cellulose, auxquels est associé un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C dans le but d'augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation desdites masses adhésives hydrocolloïdes.

L'invention concerne également l'utilisation de ces nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes à des fins médicales, dermatologiques ou cosmétiques en particulier pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.

Les masses adhésives hydrocolloïdes à base de polyisobutylène, de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) ou d'un mélange de ces deux polymères sont connues depuis longtemps. De telles masses adhésives hydrocolloïdes sont par exemple décrites dans les brevets US 3 339 546, US 4 231 369 ou US 4 551 490. Ces masses adhésives hydrocolloïdes sont employées dans de nombreuses applications médicales comme par exemple les dispositifs d'ostomies et pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.

Afin d'être utilisés sans risque de contamination par des micro-organismes tous ces produits et en particulier les pansements cicatrisants doivent être impérativement stériles.

Différentes techniques existent pour détruire les micro-organismes contaminants telles la stérilisation par vapeur saturante ou par chaleur sèche, la stérilisation par gaz (oxyde d'éthylène, formaldéhyde) ou la stérilisation par radiation.

Toutefois toutes ne conviennent pas pour la réalisation de produits notamment ceux ayant des applications pharmaceutiques et en particulier des produits contenant des masses adhésives hydrocolloïdes.

5 Ainsi la stérilisation par vapeur saturante ou par chaleur sèche n'est pas utilisable car la masse adhésive et l'hydrocolloïde supportent mal les hautes températures.

De même la stérilisation par gaz est en général évitée en raison des risques inhérents à la présence de gaz résiduels dans les pansements. De plus, cette technique ne permet pas d'obtenir une pénétration de l'agent stérilisant dans
10 l'entier volume de la masse adhésive hydrocolloïde ce qui en limite l'efficacité.

La technique généralement utilisée pour la stérilisation de masses adhésives hydrocolloïdes est par conséquent la stérilisation par radiation qui permet d'assurer une stérilisation au cœur du produit donc très efficace. Deux types de rayonnements peuvent être utilisés à cet effet, à savoir les rayonnements β et γ . La dose stérilisante est ajustée en fonction de la biocharge initiale, c'est à dire
15 de la quantité de germes présents avant stérilisation.

Ces radiations ionisantes provoquent la cassure de la double hélice de l'ADN des bactéries, rendues ainsi incapables de se reproduire, et permettent ainsi d'obtenir des produits stériles.

20 Afin d'assurer une décontamination efficace avec une marge de sécurité suffisante, on applique généralement aux produits à stériliser une dose moyenne de 25 kGray. En pratique un produit reçoit une dose qui varie entre 25 et 45 suivant le procédé utilisé.

Cependant, ces deux techniques de radiostérilisation connues ont aussi des
25 effets indésirables sur les masses adhésives hydrocolloïdes traitées. En particulier, ces rayons sont assez puissants pour casser les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène des polymères adhésifs employés et provoquent alors des ruptures de chaînes dans ces macromolécules et des réductions de leur masse moléculaire moyenne qui influent sur leurs propriétés en particulier cohésives.

30 Dans le cas de masses adhésives à base de polyisobutylène de tels effets secondaires sont bien connus et par exemple résumés dans « Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2 » édité par Donatas Satas en avril 95 dans le chapitre 7 « Wound dressing » en particulier pages 165-166.

Ainsi l'action négative de l'irradiation sur la cohésion de masses adhésives hydrocolloïdes conduit, en particulier lors de l'utilisation du produit qui gonfle par absorption des liquides et exsudats, à des phénomènes de fluage de l'adhésif et au démantèlement ou la désintégration du produit.

5 Une des solutions qui a été préconisée pour éviter ce problème est l'ajout d'un composé destiné à réticuler ladite masse adhésive et ainsi renforcer son intégrité. Ainsi, le brevet US 4738257 décrit l'ajout d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle au polyisobutylène qui permet de réticuler la masse lors de l'irradiation γ . L'utilisation d'un mélange d'un polyisobutylène de haut poids
10 moléculaire et d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire ou l'addition d'un polymère séquencé poly(styrène-isoprène-styrène) ou poly(styrène-butadiène-styrène) au polyisobutylène ont également été préconisées pour résoudre le problème précité.

Toutefois cet état de la technique est muet sur un autre effet indésirable
15 résultant de la radiostérilisation des masses adhésives hydrocolloïdes.

On a en effet constaté que les masses adhésives à base d'un mélange polyisobutylène-polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) qui contiennent un dérivé de cellulose comme par exemple la carboxyméthylcellulose de sodium, subissent une baisse importante de leur capacité d'absorption après
20 radiostérilisation. Cette perte d'absorption non véritablement expliquée pourrait résulter de la dégradation du réseau macromoléculaire du dérivé de cellulose par les rayonnements. La diminution importante de la capacité d'absorption après stérilisation, de ces masses adhésives hydrocolloïdes et des produits les contenant, apparaît tout aussi préjudiciable que la diminution de cohésion, dans la mesure où
25 elle touche également une propriété essentielle de ces produits.

La réalisation d'une masse adhésive hydrocolloïde constituée d'un polyisobutylène, d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) et en tant qu'hydrocolloïde d'un dérivé de cellulose, qui présenterait une meilleure stabilité ou résistance à la dégradation de sa capacité d'absorption après
30 irradiation, constituerait donc une amélioration considérable vis à vis de l'état de la technique existant.

Il a été découvert et ceci constitue le fondement de la présente invention que cette perte de la capacité d'absorption après stérilisation de telles masses adhésives hydrocolloïdes peut être diminuée de façon significative par

l'incorporation dans ces masses adhésives hydrocolloïdes d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C.

Quoique le mode d'action (protection du dérivé de cellulose, modification des phases du mélange ou autre) par lequel ce polymère acrylate permet de
5 diminuer la dégradation de la capacité d'absorption après irradiation de ces masses adhésives hydrocolloïdes ne soit ni connu, ni expliqué, les inventeurs ont mis en évidence des résultats remarquables.

L'utilisation d'un tel polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C pour augmenter le pouvoir d'absorption d'une masse
10 adhésive hydrocolloïde à base de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) a été décrite dans la demande de brevet WO 98/10801. Toutefois le problème de la stérilisation des produits n'est jamais envisagé dans ce document antérieur et l'homme de métier ne pouvait y discerner une quelconque information utile quant à l'aptitude de ce polymère acrylate à augmenter de façon significative
15 la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation d'une masse adhésive hydrocolloïde telle que décrite dans ledit document et a fortiori d'une masse adhésive à base de polyisobutylène et de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) dans laquelle l'hydrocolloïde est en outre spécifiquement constitué d'un dérivé de cellulose.

20

Objets de l'invention

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une masse adhésive hydrocolloïde notamment utilisable à des fins médicales, caractérisée en ce que ladite masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 25 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
(b) 20 à 50 parties en poids d'au moins un dérivé de cellulose,
(c) 32 à 120 parties en poids d'un mélange adhésif constitué d'au moins un
30 polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) auxquels sont associés un ou plusieurs composés choisis parmi les polyisobutylènes de haut poids moléculaire, les polybutènes, les résines poisseuses dites tackifiantes, les caoutchoucs butyle, les plastifiants et les antioxydants.

Selon un mode de réalisation actuellement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- 5 (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 10 à 40 parties en poids d'un mélange formé d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment un poly(styrène-isoprène-styrène),
- 10 (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (e) 2 à 25 parties en poids d'un plastifiant, notamment d'une huile plastifiante,
- (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un agent antioxydant.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 15 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids de carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 10 à 35 parties en poids d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- 20 (d) 1 à 20 parties en poids d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire.
- (e) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (f) 2 à 25 parties en poids d'une huile plastifiante,
- (g) 0,1 à 2 parties d'au moins un agent antioxydant.

25 Selon un autre mode de réalisation actuellement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
- 30 (c) 5 à 20 parties en poids d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- (d) 25 à 50 parties en poids d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
- (e) 2 à 20 parties en poids d'un polybutène,

(f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un antioxydant.

Selon un second aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation de ces masses adhésives hydrocolloïdes pour la réalisation de pansements notamment pour le traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles
5 profondes, chroniques ou aiguës, des plaies exsudatives et des brûlures.

Les composés utilisés pour la réalisation du mélange adhésif des masses adhésives hydrocolloïdes selon l'invention sont ceux habituellement utilisés par l'homme de l'art dans la préparation de masses adhésives et l'on pourra se reporter à cet égard au document de l'état de la technique mentionné
10 précédemment pour les définitions de l'ensemble des composés utilisés ainsi que pour leurs proportions respectives pour obtenir les propriétés adhésives et mécaniques souhaitées.

On pourra ainsi utiliser dans le cadre de la présente invention comme copolymère séquencé du type poly(styrène-oléfine-styrène) des copolymères dans
15 lesquels les séquences oléfines peuvent être constituées d'unités isoprène, butadiène, éthylène-butylène, éthylène-propylène et leurs mélanges. Parmi ceux-ci, les copolymères triblocs poly(styrène-isoprène-styrène) sont préférés.

Par copolymère tribloc poly(A-B-A) du type poly(styrène-isoprène-styrène)
20 [en abrégé : poly(SIS)] on entend ici un matériau poly(SIS) ayant une teneur en styrène comprise entre 14 et 52 % en poids par rapport au poids dudit poly(SIS). Cette expression couvre aussi des poly(SIS) contenant un mélange de copolymères tribloc poly(SIS) et de copolymères dibloc du type poly(styrène-isoprène).

De tels produits bien connus de l'homme de l'art sont par exemple
25 commercialisés par les sociétés SHELL et EXXON CHEMICAL respectivement sous les dénominations KRATON®D et VECTOR®.

Dans le cadre de la présente invention on préfère les copolymères tribloc ayant une teneur en styrène comprise entre 14 et 30 % en poids par rapport au poids dudit poly(SIS). On préférera en particulier les produits commercialisés
30 respectivement sous les dénominations VECTOR®4114 et VECTOR®4113 par la société EXXON CHEMICAL et KRATON®D-1111CS, KRATON®D-1107 ou KRATON®1161 par la société SHELL CHEMICALS.

Parmi les poly(styrène-butadiène-styrène) on peut citer par exemple le produit commercialisé sous la dénomination KRATON®D-1102 par la société SHELL CHEMICALS.

Comme polyisobutylène, on pourra utiliser dans le cadre de la présente invention des polyisobutylènes de bas poids moléculaire, de l'ordre de 40 000 à 80 000 daltons tels que les composés commercialisés sous la dénomination VISTANEX® par la société EXXON CHEMICAL ou sous la dénomination OPPANOL® par la société BASF.

On préférera en particulier les produits commercialisés sous les dénominations VISTANEX®LM-MS, VISTANEX®LM-MH, OPPANOL®B12 et OPPANOL®B15.

Ces derniers pourront être utilisés seuls ou en mélange.

Divers composés supplémentaires sont en général additionnés à l'association polyisobutylène-poly(styrène-oléfine-styrène) pour réaliser un mélange adhésif qui permette d'obtenir des masses adhésives hydrocolloïdes qui présentent des propriétés d'élasticité, d'adhésion, de stabilité dans le temps et de cohésion optimisées.

Ces deux composés sont ainsi en général associés dans les masses adhésives hydrocolloïdes à des stabilisants tels des antioxydants, des agents permettant d'améliorer l'adhésion tels que des résines dites « tackifiantes, des plastifiants tels que les polybutènes ou les huiles plastifiantes, ou à des agents permettant d'améliorer la cohésion tels que des caoutchoucs butyle ou des polyisobutylènes de haut poids moléculaires, etc.

De telles compositions sont ainsi définies dans « Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2-« édité par Donatas Satas en avril 95 dans le chapitre 7 « Wound Dressings » pages 158 à 171 précédemment cité.

De telles formulations sont aussi décrites par exemple dans la demande de brevet EP-A-130061.

On peut ainsi ajouter des polyisobutylènes de haut poids moléculaire, de l'ordre de 400 000 à 2 000 000 daltons comme par exemple les produits commercialisés par la société EXXON CHEMICAL sous les dénominations VISTANEX®L-80 ou VISTANEX®L100.

Parmi les résines tackifiantes qui conviennent pour réaliser ces mélanges adhésifs, on peut ainsi mentionner les résines généralement employées dans le

domaine des adhésifs par l'homme de l'art telles les résines polyterpènes ou terpènes modifiées, les résines de colophane hydrogénée, les résines de colophane polymérisée, les résines d'esters de colophane, les résines hydrocarbonées, les mélanges de résines aromatiques et aliphatiques etc. On préférera en particulier
5 dans le cadre de la présente invention une résine de synthèse formée de copolymères en C₅/C₉ commercialisée par la société GOOD YEAR sous la dénomination WINGTACK[®]86.

De même par agents antioxydants on entend les composés couramment employés par l'homme de l'art pour assurer la stabilité vis-à-vis de l'oxygène, la
10 chaleur, l'ozone et les rayonnements ultra violets des composés utilisés dans la formulation des matrices, en particulier les résines tackifiantes et les copolymères séquencés. On peut utiliser un ou plusieurs de ces agents antioxydants en association.

On peut citer comme agents antioxydants appropriés les antioxydants
15 phénoliques comme par exemple les produits commercialisés par la société CIBA-GEIGY sous les dénominations IRGANOX[®]1010, IRGANOX[®]565, IRGANOX[®]1076 et des antioxydants soufrés comme par exemple le dibutyldithiocarbamate de zinc commercialisé par la société AKZO sous la dénomination PERKACIT[®]ZDBC.

20 Dans le cadre de la présente invention, on préférera l'association de l'IRGANOX[®]1010 et du PERKACIT[®]ZDBC.

On peut employer tout type de plastifiant habituellement utilisé par l'homme de l'art pour la préparation de masses adhésives hydrocolloïdes à base de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) ou polyisobutylène. On peut
25 ainsi incorporer dans ces masses adhésives des plastifiants tels que des polybutènes comme par exemple ceux commercialisés par la société BP CHEMICALS sous la dénomination NAPVIS[®] 10, des huiles plastifiantes ou des dérivés de phtalates tel le dioctylphtalate.

On préférera utiliser des huiles plastifiantes dans le cadre de la présente
30 invention.

Par huile plastifiante on entend ici les huiles minérales ou végétales couramment employées par l'homme de l'art pour plastifier les copolymères séquencés du type styrène-oléfine-styrène ou polyisobutylène utilisés dans la

composition des mélanges adhésifs employées dans les masses adhésives hydrocolloïdes.

Les huiles minérales généralement utilisées sont des mélanges de composés de nature paraffinique, naphénique ou aromatique dans des proportions variables.

On peut citer ainsi comme exemple d'huiles plastifiantes les produits commercialisés par la société SHELL sous la dénomination ONDINA® et RISELLA® pour les mélanges à base de composés naphéniques et paraffiniques ou sous la dénomination CATENEX® pour les mélanges à base de composés naphéniques, aromatiques et paraffiniques.

Dans le cadre de la présente invention, on préférera en particulier l'huile plastifiante minérale commercialisée sous la dénomination ONDINA®68.

Par dérivés de cellulose on entend désigner ici les composés de cellulose couramment utilisés par l'homme de l'art dans les masses adhésives hydrocolloïdes, qui présentent une capacité à absorber les liquides hydrophiles et les exsudats et à les transporter rapidement.

Ces dérivés de cellulose sont des polymères de cellulose comme par exemple les hydroxyéthylcelluloses, les hydroxypropylcelluloses, les carboxyméthylcelluloses et leurs sels de métal alcalin tel le sodium ou le calcium. On pourra utiliser ces dérivés de cellulose seuls ou en association.

Dans le cadre de la présente invention on préférera les sels de métal alcalin de carboxyméthylcellulose ; en particulier la carboxyméthylcellulose de sodium. On peut ainsi citer par exemple les carboxyméthylcelluloses de sodium commercialisés sous les dénominations BLANOSE®7H4XF, BLANOSE®7H3XF et AQUASORB®A500 par la société AQUALON.

Les polymères acrylates convenant pour la mise en œuvre de l'invention sont des composés d'acrylates sensibles à la pression et ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à - 20 °C.

De tels composés d'acrylates sont des copolymères formés à partir
- soit d'au moins un monomère, choisi parmi l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-

éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle, associé avec l'acide acrylique;

- soit d'au moins deux monomères, choisis parmi l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle.

Les pourcentages ou proportions respectifs de ces différents monomères sont ajustés de façon à obtenir un copolymère ayant la température de transition vitreuse souhaitée, c'est à dire inférieure à -20 °C.

Dans le cadre de la présente invention, on utilisera de préférence un copolymère contenant au moins un monomère, choisi parmi l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate d'isooctyle, copolymérisé avec l'acide acrylique.

On préférera tout particulièrement les copolymères contenant de 1 à 20 %, de préférence 1 à 10 %, en poids d'acide acrylique, exprimé par rapport au poids total de l'ensemble des monomères.

De tels composés d'acrylates peuvent aussi être des homopolymères dont le monomère constitutif est choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle de l'ester est soit un groupe alkyle linéaire qui comprend 2 à 12 atomes de carbone soit un groupe isobutyle, 2-éthylhexyle ou isooctyle.

Parmi ces homopolymères on préférera dans le cadre de la présente invention, le polyacrylate de n-butyle.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, on choisira les produits bien connus de l'homme de l'art pour être utilisables dans un procédé d'enduction sans solvant connu sous le nom de « hot-melt ».

On peut ainsi citer par exemple les produits commercialisés par la société BASF sous les dénominations suivantes:

- ACRONAL® A150F (homopolymère d'acrylate de n-butyle qui possède une température de transition vitreuse de -41 °C),
- ACRONAL® DS3435X (homopolymère d'acrylate de n-butyle qui possède une température de transition vitreuse de -46 °C),

- ACRONAL[®]DS3429 (copolymère d'acrylate de n-butyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle et d'acide acrylique qui possède une température de transition vitreuse de -31 °C), et,

- ACRONAL[®]DS3458 (copolymère d'acrylate de n-butyle et d'acide acrylique qui possède une température de transition vitreuse de -39 °C.)

On peut citer également le produit commercialisé par la société MONSANTO sous la dénomination :

- MODAFLOW[®] (copolymère d'acrylate d'éthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle).

Dans le cadre de la présente invention, on préférera tout particulièrement le polymère acrylate commercialisé sous la dénomination ACRONAL[®]DS3458.

La masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention est notamment utile pour toutes les applications à des fins médicales dans lesquelles le produit contenant ladite masse doit être stérilisé. On peut ainsi citer la réalisation de pansements et de bandages pour le traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës, des plaies exsudatives, des brûlures ainsi que la réalisation de joints adhésifs employés en ostomies.

Dans le cadre de ces applications divers produits à caractère dermatologique, cosmétologique ou thérapeutique peuvent être ajoutés dans la formulation de la masse adhésive hydrocolloïde comme par exemple des antifongiques, des anti-microbiens ou antibactériens tels que la sulfadiazine argentique, des régulateurs de pH, des accélérateurs de cicatrisation, des vitamines, des extraits végétaux, des oligo-éléments, des anesthésiques locaux, des piègeurs d'odeur, du menthol, du salicylate de méthyle, des hormones, des anti-inflammatoires, etc.

Dans le cadre de la réalisation d'un pansement pour le traitement de l'ampoule ou le traitement ou la protection des plaies, de différentes catégories de lésions dermo-épidermiques, brûlures et escarres, on réalise une enduction de la masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention sur un support adéquat au grammage souhaité, selon les techniques connues de l'homme de l'art, suivant un procédé en phase solvant ou de préférence suivant un procédé hot-melt, c'est à dire sans solvant, à une température comprise entre 110 et 160 °C.

Le choix du support est réalisé en fonction des propriétés requises (étanchéité, élasticité etc.) suivant le type de pansement et l'application recherchée.

Il peut se présenter sous forme d'un film formé d'une ou plusieurs couches
5 et d'une épaisseur variable de 5 à 150 μm ou d'un non-tissé ou d'une mousse ayant une épaisseur de 10 à 500 μm .

Ces supports à base de matériaux synthétiques ou naturels sont ceux généralement utilisés par l'homme de l'art dans le domaine des pansements et des applications médicales visées ci-dessus.

10 On peut citer ainsi des mousses en polyéthylène, en polyuréthane, en PVC ; des non-tissés en polypropylène, polyamide, polyester, éthylcellulose etc.

On préférera cependant utiliser des films en tant que supports et notamment des films en polyuréthane comme par exemple les produits commercialisés par la société Smith et Nephew sous la référence LASSO ou des
15 films en polyuréthane réalisés à partir du polyuréthane commercialisé sous la dénomination ESTANE par la société BF GOODRICH, des films en polyéthylène à basse densité comme par exemple ceux commercialisés par la société SOPAL, des films à base de copolymère thermoplastique de polyéther-polyester comme par exemple les produits commercialisés sous la marque Hytrel® par la société
20 DUPONT DE NEMOURS ou des films complexes réalisés à base de polyuréthane et d'un non-tissé.

Les pansements réalisés à partir de la masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention peuvent se présenter sous n'importe quelle forme géométrique, carrée, rectangulaire, circulaire ou ovale. De même leur taille peut être quelconque et sera
25 adaptée en fonction de la surface de la partie à traiter ou protéger.

De façon pratique, la surface de la masse adhésive hydrocolloïde qui n'est pas liée au support, pourra être recouverte d'une couche ou pellicule de protection pelable avant utilisation du pansement.

L'ensemble ainsi formé pourra être lui-même emballé dans une protection étanche réalisée par exemple au moyen de complexes polyéthylène-aluminium ou
30 dans des blisters.

Les avantages, caractéristiques et applications de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation et d'essais comparatifs.

Bien entendu l'ensemble de ces éléments n'est nullement limitatif mais est donné à titre d'illustration.

Par commodité, dans ce qui suit les abréviations suivantes ont été utilisées :

- 5 SIS : copolymère tribloc poly(styrène-isoprène-styrène).

Exemple 1

Dans un malaxeur à bras en Z, à une température de l'ordre de 140 °C on introduit successivement 12,5 kg de ONDINA®68 (huile minérale commercialisée
10 par la société SHELL), 14,2 kg de VECTOR®4114 (copolymère SIS commercialisé par la société DEXCO), 3,55 kg de VISTANEX®LM-MH (polymère PIB de bas poids moléculaire commercialisé par la société EXXON CHEMICAL), 0,4 kg de PERKACIT®ZDBC (dibutyl dithiocarbamate de zinc, antioxydant commercialisé par la société AKZO) et 0,4 kg d'IRGANOX®1010
15 (antioxydant commercialisé par la société CIBA-GEIGY). On malaxe le mélange obtenu entre 120 et 140 °C durant environ 30 minutes. On ajoute ensuite 6,5 kg d'ACRONAL®DS 3458 (copolymère de butylacrylate et d'acide acrylique commercialisé par la société BASF) et on malaxe le mélange obtenu toujours aux alentours de 140 °C durant 40 minutes. On ajoute alors 26,75 kg de
20 WINGTACK® 86 (résine tackifiante commercialisée par la société GOOD YEAR) et on malaxe toujours aux alentours de 140 °C durant 40 minutes. On introduit finalement 35,7 kg de BLANOSE®7H4XF (carboxyméthylcellulose de sodium commercialisé par la société AQUALON) et on malaxe toujours à environ 140 °C durant 40 minutes supplémentaires. On enduit le mélange ainsi obtenu sur une
25 pellicule de papier siliconé à raison de 1000 g/m² à une température comprise entre 120 et 160 °C. On transfère l'enduction ainsi réalisée sur un support final, de 30 µm d'épaisseur, en polyuréthane (réalisé à partir de polyuréthane commercialisé sous la dénomination UCECOAT® par la société UCB). On découpe alors des formes aux dimensions appropriées que l'on conditionne dans
30 des sachets thermosoudables ou des blisters.

Exemple comparatif 1

Dans un malaxeur à bras en Z, à une température de l'ordre de 140 °C on introduit successivement 13.95 kg de ONDINA®68, 15,8 kg de VECTOR®4114,

3,95 kg de VISTANEX[®]LM-MH, 0,4 kg de PERKACIT[®]ZDBC et 0,4 kg d'IRGANOX[®]1010. On malaxe le mélange obtenu à environ 140 °C pendant environ 30 minutes. On introduit alors 29,8 kg de WINGTACK[®]86 et on malaxe toujours à 140 °C durant environ 35 minutes supplémentaires. On introduit
5 finalement 35,7 kg de BLANOSE[®]7H4XF et on malaxe aux alentours de 140 °C durant encore 45 minutes. On enduit le mélange ainsi obtenu sur une pellicule de papier siliconé à raison de 1000 g/m² à une température comprise entre 120 et 160 °C. On transfère l'enduction ainsi réalisée sur un support final, de 30 µm d'épaisseur, en polyuréthane (réalisé à partir de polyuréthane commercialisé
10 sous la dénomination UCECOAT[®] par la société UCB). On découpe alors des formes aux dimensions appropriées que l'on conditionne dans des sachets thermosoudables ou des blisters.

Essais

15 Afin de mettre en évidence la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après irradiation des masses adhésives hydrocolloïdes selon l'invention, on a réalisé des mesures d'absorption entre un produit selon l'invention (exemple 1) contenant un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C et le même produit sans ce dernier (exemple
20 comparatif 1) avant radiostérilisation β et après radiostérilisation β à différentes doses d'irradiation.

Les mesures d'absorption ont été effectuées suivant le protocole suivant :
On utilise un échantillon, réalisé comme décrit dans l'exemple 1 et dans l'exemple comparatif 1, formé du support final, de la masse adhésive hydrocolloïde et de la
25 pellicule de papier siliconé qui sert de protecteur pelable, que l'on découpe de façon à obtenir un ruban adhésif. Pour réaliser la mesure on utilise une cellule de mesure constituée d'un cylindre en aluminium sur lequel on dépose un échantillon de ruban adhésif à tester et sur lequel on vient ensuite fixer un support qui permet de bien solidariser l'ensemble cylindre-échantillon. La partie périphérique de ce
30 support comporte un joint siliconé sur lequel s'adhésive par pression la section périphérique de l'échantillon.

La mesure d'absorption s'effectue par différences de pesées de l'ensemble support-ruban adhésif-cylindre avant et après mise en contact de l'échantillon avec un liquide de référence durant une durée déterminée , ici 24 heures.

Dans les tests suivants le liquide de référence est une solution de Dextran D4876 (commercialisé par la société Sigma) à 60 g par litres dans une solution de chlorure de sodium 0,15 molaire.

Les mesures sont réalisées de la façon suivante :

- 5 1) on découpe un échantillon (ici par exemple de 16 cm^2) du ruban adhésif à tester et on enlève le film protecteur ;
- 2) on incorpore l'échantillon dans la cellule de mesure comme décrit ci-dessus ;
- 3) l'ensemble ainsi obtenu est pesé ; soit P_0 le poids obtenu ;
- 4) on introduit alors 20 ml du liquide de référence précédemment préparé dans le
10 cylindre ;
- 5) on laisse l'ensemble en contact à 23°C pendant 24 heures ;
- 6) à l'issue de ces 24 heures on pèse à nouveau, après élimination de la solution non absorbée, l'ensemble support-échantillon-cylindre, soit P_1 le poids obtenu ;
- 7) on calcule le pouvoir absorbant qui correspond à l'absorption surfacique grâce
15 à la formule : Absorption $= 4(P_1 - P_0) / \pi D^2$ où D représente le diamètre du cylindre soit ici $0,0357 \text{ m}$.

D'où l'absorption exprimée en g/m^2 et définie ici par :

$$\text{Absorption} = (P_1 - P_0) 10^3$$

Pour chaque test on réalise au moins 5 essais.

- 20 Le pouvoir absorbant obtenu est la moyenne de ces différents essais.

La stérilisation par rayonnement β s'effectue de façon classique. Les produits à stériliser défilent sur un tapis roulant et en agissant sur la vitesse du convoyeur on règle la dose de traitement envoyée.

- 25 Le produit de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1 ont été ainsi traités aux doses suivantes 15, 25, 35 et 45 kilograys.

L'ensemble des résultats d'absorption pour ces différentes doses sont rassemblées dans le tableau I dans lequel :

- 30 A(EX1) et A(EC1) représentent respectivement les absorptions à 24 heures exprimées en g/m^2 des rubans adhésifs obtenus selon l'exemple 1 et selon l'exemple comparatif 1 et,

R, exprimé en pourcentage, représente pour chaque dose d'irradiation le rapport entre l'absorption d'un ruban adhésif stérilisé et l'absorption du même ruban adhésif non stérilisé.

TABLEAU I

	Non stérilisé	15 KGY	25 KGY	35 KGY	45 KGY
A(EX1)	5590	4880	4520	4260	3950
R	-	87,3	80,8	72,2	70,7
A(EC1)	1820	620	430	460	400
R	-	34	23,6	25,2	22

L'analyse du tableau I illustre parfaitement l'intérêt d'utiliser, dans une masse adhésive hydrocolloïde formée d'un mélange adhésif à base de polyisobutylène et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), dans ce cas un poly(styrène-isoprène-styrène), et d'un dérivé de cellulose, dans ce cas la carboxyméthylcellulose de sodium, un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C pour augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption de la masse adhésive hydrocolloïde après la radiostérilisation.

On constate en effet que, déjà à une dose d'irradiation de 15 kilograys inférieure à la dose de 25 kilograys utilisée généralement pour stériliser les produits avec une marge de sécurité, la valeur R qui représente le pourcentage d'absorption résiduelle par rapport à la masse adhésive non stérilisée est de 87,3 % pour la masse adhésive hydrocolloïde contenant le polymère acrylate (exemple 1) contre seulement 34 % en l'absence de ce dernier (exemple comparatif 1)

De la même façon ce rapport est de 80,8 % contre 23,6 % à 25 kilograys, de 72,2 % contre 25,2 % à 35 kilograys et de 70,7 % contre 22 % à 45 kilograys.

Sachant qu'en pratique lors de la radiostérilisation d'un lot industriel un produit reçoit une dose qui varie dans une plage comprise entre 25 et 45 kilograys, on comprend ainsi l'intérêt de la présente invention, puisque l'ajout d'un polymère acrylate dans la masse adhésive hydrocolloïde permet de conserver les $\frac{3}{4}$ de l'absorption initiale contre seulement $\frac{1}{4}$ pour le même produit sans polymère acrylate, dans cette plage de doses.

Ce résultat constitue une avancée significative dans le domaine des masses adhésives dans lesquelles l'hydrocolloïde est un dérivé de cellulose. On obtient en effet ainsi un produit commercial qui présente un bon niveau d'absorption sans nécessiter l'utilisation de mélanges avec des hydrocolloïdes d'autres natures comme par exemple les gommes ou la pectine ou la gélatine.

Ceci est d'autant plus important que l'utilisation de composés d'origine animale tels que la gélatine, pourrait devenir problématique, notamment dans les produits pharmaceutiques. La présente invention permet ainsi de réaliser des masses adhésives hydrocolloïdes à base de polyisobutylène et de poly(styrène-oléfine-styrène) plus simples dans lesquelles on diminue les risques

d'incompatibilité entre les composés et où il est donc plus facile d'optimiser les propriétés adhésives cohésives et d'absorption.

Revendications

1. Masse adhésive hydrocolloïde notamment utilisable à des fins médicales caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - 5 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'au moins un dérivé de cellulose,
 - (c) 32 à 120 parties en poids d'un mélange adhésif constitué d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé
10 poly(styrène-oléfine-styrène) auxquels sont associés un ou plusieurs composés choisis parmi les polyisobutylènes de haut poids moléculaire, les polybutènes, les résines poisseuses dites tackifiantes, les caoutchoucs butyle, les plastifiants et les antioxydants.
2. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce
15 que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un copolymère formé à partir d'au moins un monomère, choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone,
20 comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle, copolymérisé avec l'acide acrylique.
3. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 2, caractérisée en ce que le copolymère acrylate précité est un copolymère formé à partir d'au moins un
25 monomère, choisi dans l'ensemble constitué par l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate d'isooctyle, copolymérisé avec l'acide acrylique et de préférence un copolymère de n-butylacrylate et d'acide acrylique ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C ou de n-butylacrylate, 2-éthylhexyle acrylate et d'acide acrylique ayant une température de transition vitreuse de
30 - 31 °C.
4. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère acrylate précité comprend de 1 à 20 %, de préférence 1 à 10 %, en poids d'acide acrylique exprimé par rapport au poids total de l'ensemble des monomères.

5. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un copolymère formé à partir d'au moins deux monomères, choisis dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle.
6. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un homopolymère dont le monomère constitutif est choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle de l'ester est soit un groupe alkyle linéaire qui comprend 2 à 12 atomes de carbone, soit un groupe isobutyle, 2-éthylhexyle ou isooctyle et de préférence un homopolymère d'acrylate de n-butyle ayant une température de transition vitreuse de - 41 °C.
7. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (a) 2 à 15 parties en poids d'un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c) 10 à 40 parties en poids d'un mélange formé d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
 - (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
 - (e) 2 à 25 parties en poids d'un plastifiant, notamment d'une huile plastifiante,
 - (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un agent antioxydant.
8. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 7 caractérisée en ce que le plastifiant précité est une huile plastifiante minérale et de préférence une huile constituée de composés naphthéniques, paraffiniques et aromatiques.
9. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids de carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c₁) 10 à 35 parties en poids d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
 - (c₂) 1 à 20 parties en poids d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
 - (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
 - (e) 2 à 25 parties en poids d'une huile plastifiante,
 - (f) 0,1 à 2 parties d'au moins un agent antioxydant.
- 10 10. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la
 - 15 carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c) 5 à 20 parties en poids d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
 - (d) 25 à 50 parties en poids d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
 - 20 (e) 2 à 20 parties en poids d'un polybutène,
 - (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un antioxydant.
11. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le copolymère séquencé précité est un poly(styrène-isoprène-styrène) qui présente une teneur en styrène comprise entre 14 et 52 % en
- 25 poids par rapport au poids dudit copolymère, et de préférence une teneur comprise entre 14 et 30 % en poids.
12. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la matrice adhésive de ladite masse adhésive hydrocolloïde comprend un ou plusieurs polyisobutylènes de bas poids moléculaire compris
- 30 entre 40 000 et 80 000 daltons.
13. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est un sel de métal alcalin de carboxyméthylcellulose, et de préférence la carboxyméthylcellulose de sodium.

14. Utilisation d'une masse adhésive hydrocolloïde selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la préparation d'un pansement destiné au traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles profondes, chroniques ou aiguës, exsudatives ou brûlures, formé d'un support sur lequel est enduite
5 ladite masse adhésive hydrocolloïde et éventuellement d'une pellicule de protection pelable.